

=> s jp 11195326/pn

L3 1 JP11195326/PN

=> d ab

L3 ANSWER 1 OF 1 WPIX COPYRIGHT 2006 THE THOMSON CORP on STN
AB JP 11195326 A UPAB: 19991020

A conductive composition contains at least silver particles, and an aromatic polyamide resin having a phenolic hydroxyl group.

Also claimed is that a conductive adhesive contains at least the conductive composition, and an epoxy resin, and has viscosity at 25 deg. C before hardening the conductive adhesive in the range of 100 poises or more to 2000 poises or less.

Also claimed is that conductive varnish contains at least the conductive composition, and an organic solvent.

USE - The conductive composition is used in the conductive adhesive, and the conductive varnish used in connecting electronic devices, parts, or in producing a circuit board by printing.

ADVANTAGE - The use of the conductive compsn. for the conductive adhesive forms an adhesive layer having less decrease in adhesive strength at high temps. and superior heat resistance and conductivity. The use of the conductive compsn. for the conductive varnish yields good conductivity and good resistance stability for a long period of time.

Dwg.0/0

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-195326

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月21日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	F I
H01B 1/22		H01B 1/22 D
C08K 3/08		C08K 3/08
C08L 77/10		C08L 77/10
C09J 9/02		C09J 9/02
177/10		177/10
審査請求 未請求 請求項の数 7 F D (全 9 頁)		

(21) 出願番号	特願平9-368471	(71) 出願人	000153591 株式会社巴川製紙所 東京都中央区京橋 1 丁目 5 番15号
(22) 出願日	平成 9 年(1997)12月29日	(72) 発明者	中山 幸治 静岡県静岡市宗巴町 3 番 1 号 株式会社巴 川製紙所技術研究所内
		(72) 発明者	中西 隆之 静岡県静岡市宗巴町 3 番 1 号 株式会社巴 川製紙所技術研究所内
		(74) 代理人	弁理士 小林 正明

(54) 【発明の名称】 導電性組成物、それを用いた導電性接着剤および導電性ワニス

(57) 【要約】

【課題】 十分な導電性、機械強度、耐熱性を有し、接着剤や塗料として用いた場合に接着強度や曲げ強度が良好であり、高温環境下で、長期間使用してもその性能が実質的に劣化しない導電性組成物を提供する。

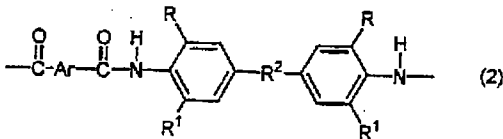
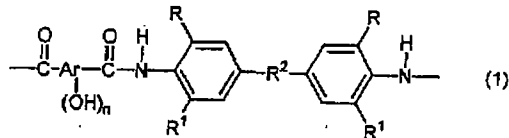
【解決手段】 少なくとも銀粒子とフェノール性水酸基を有する芳香族ポリアミド樹脂とを含有することを特徴とする導電性組成物、該組成物とエポキシ樹脂とを含有し、硬化前の粘度が所定範囲にある導電性接着剤、該組成物と有機溶媒とからなる導電性ワニス。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも銀粒子とフェノール性水酸基を有する芳香族ポリアミド樹脂とを含有することを特徴とする導電性組成物。

【請求項2】 芳香族ポリアミド樹脂が、末端アミノアリール基のオルト位に少なくとも一個のアルキル基を有する芳香族ジアミン化合物とフェノール性水酸基を有するジカルボン酸を含有する下記一般式(1)で示される繰り返し構造単位5～100モル%と下記一般式(2)で示される繰り返し構造単位0～95モル%とが不規則に結合していることを特徴とする請求項1記載の導電性組成物、

【化1】



(ただし、上記一般式中、Arは2価の芳香族基を示し、R、R¹は、それぞれ独立にHまたは炭素数1～4までのアルキル基、ただし同時にHであることは無い、を示し、R²は炭素数1から3までのアルキレン基、ただしフッ素原子で置換されていても良い、を示し、nは1または2を示す)。

【請求項3】 芳香族ポリアミド樹脂が他の熱可塑性樹脂成分とブロック共重合されていることを特徴とする請求項1記載の導電性組成物。

【請求項4】 導電性組成物中に占める銀粒子の比率が50～90重量%であることを特徴とする請求項1記載の導電性組成物。

【請求項5】 体積固有抵抗が $1 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ 以下であることを特徴とする請求項1記載の導電性組成物。

【請求項6】 少なくとも請求項1記載の導電性組成物とエポキシ樹脂とを含有し、硬化前の25℃における粘度が100ポイズ以上、2000ポイズ以下であることを特徴とする導電性接着剤。

【請求項7】 少なくとも請求項1記載の導電性組成物と有機溶媒とを含有することを特徴とする導電性ワニス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は電子機器・部品等の組立の際の接合あるいは印刷による回路板の製造などに有用な導電性組成物および該組成物を用いた導電性接着剤あるいは導電性ワニスに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、電子機器の部品の接合剤の分野ではハンダが用いられてきた。しかし、近年ハンダに変わって導電性接着剤が用いられてきている。ハンダを用いるときには、ハンダ付け性を良好にするため部品や基板のメッキや予備ハンダメッキ等の予備工程が必要である。しかし、導電性接着剤は種々の材料を容易に接合することができるため、上記予備工程が不用となり、前処理工程を簡素化することが可能である。また、接着剤の硬化工程は、接着剤の種類、硬化時間や硬化温度などの条件を自由に選択することができるため、ハンダのリフロー工程よりもフレキシブルな工程を組むことができる。したがって、これらの工程が簡素化されることにより製造コストの低減や信頼性の向上が期待できる。さらに、導電性接着剤は従来の錫・鉛ハンダで問題となっている鉛公害という問題がなくなる利点がある。

【0003】 また、ハンダは清浄な金属表面にのみ接着性が得られる。このため、リフロー工程で表面酸化物を除去するためのフラックスを使用する場合には、リフロー後のフラックス残査が部品の腐蝕の原因となるためこれを除去する必要がある。このフラックス残査を洗浄するためにフロン系洗浄剤での電子機器や部品の洗浄が従来より行われている。しかし、フロン系材料には種々の問題があるため、このフロン系材料に代わる洗浄剤が種々検討されているが、まだ解決していない状況である。しかし、導電性接着剤ではこのような洗浄を行う必要がなく、脱フロンの達成、ひいてはオゾン層の保護に役立つ材料であり、環境にも優しい材料として注目されている。また、ハンダ付けには通常200℃以上の加熱が必要であったが、導電性接着剤は使用される樹脂と硬化剤の組合せを選択することにより、低温加熱でも硬化が可能であるため、電子機器や部品を損傷する心配がない。このように利点の多い導電性接着剤であるが、従来市販されている導電性物質をエポキシ樹脂中に分散させたエポキシ系接着剤等では、接着強度、曲げ強度、耐熱性が不充分であり、熱サイクルによる劣化の少ない高性能な導電性接着剤の開発が強く望まれていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は充分な導電性、機械強度、耐熱性を有し、接着剤や塗料として用いた場合に接着強度や曲げ強度が良好であり、高温環境下で、長期間使用してもその性能が実質的に劣化しない導電性組成物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、少なくとも銀粒子とフェノール性水酸基を有する芳香族ポリアミド樹脂を含有することを特徴とする導電性組成物、それを用いた導電性接着剤および導電性ワニスである。

【0006】 以下、本発明を詳細に説明する。本発明の目的は、少なくとも耐熱性および反応性の良好なフェノ

ール性水酸基を有する成分を含有する芳香族ポリアミド樹脂（以下アラミド樹脂という）を樹脂成分全体あるいは一部として用い、その樹脂中に銀粒子を分散させることによる導電性の高い樹脂組成物の提供、ハンダの使用を不要とする該樹脂組成物を使用した耐熱性と接着性の良好な導電性接着剤の提供、あるいは印刷等の手段によって多様な基材に容易に回路を形成できる導電性ワニスを提供することにある。

【0007】本発明に用いるアラミド樹脂は芳香族ジカルボン酸と芳香族ジアミンとの重縮合により合成される芳香族ポリアミド樹脂である。使用される芳香族ジカルボン酸の例としては、例えば、イソフタル酸、テレフタル酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、3, 3'-メチレン二安息香酸、4, 4'-メチレン二安息香酸、4, 4'-オキシ二安息香酸、4, 4'-チオ二安息香酸、3, 3'-カルボニル二安息香酸、4, 4'-カルボニル二安息香酸、4, 4'-スルホニル二安息香酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、フェニルマロン酸、ベンジルマロン酸、フェニルスクシン酸、フェニルグルタル酸、ホモフタル酸、1, 3-フェニレン二酢酸、1, 4-フェニレン二酢酸、4-カルボキシフェニル酢酸、5-プロモ-N-(カルボメチル)アントラニル酸、3, 3'-ビス(4-カルボキシルフェニル)プロパン、ビス(4-カルボキシルフェニル)メタン、3, 3'-ビス(4-カルボキシルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、3, 5-ジカルボキシベンゼンスルホン酸、3, 4-ジカルボキシベンゼンスルホン酸等を挙げることができる。

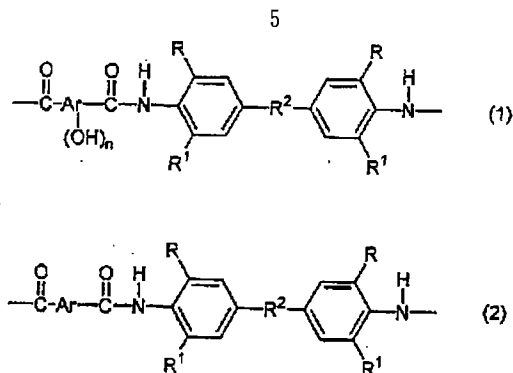
【0008】また、本発明で使用する芳香族ジアミンとしてはm-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、m-トリレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルチオエーテル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルチオエーテル、3, 3'-ジエトキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、1, 4-ナフタレンジアミン、1, 5-ナフタレンジアミン、2, 6-ナフタレンジアミン、ベンジジン、3, 3'-ジメチルベンジジン、3, 3'-ジメトキシベンジジン、3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジアミノビフェニル、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、1, 3-ビス(メタミノフェニル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノ

ジフェニルスルホン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ビス(アミノフェノキシ)ベンゾフェノン、4, 4'-ビス(アミノフェニルメルカプト)ベンゾフェノン、2, 2'-ビス(3-アミノフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシ-3-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス(4-(2-トリフルオロメチル-4-アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス(4-(2-トリフルオロメチル-5-アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス(4-(3-トリフルオロメチル-4-アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス(4-(3-トリフルオロメチル-5-アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス(4-(4-トリフルオロメチル-5-アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス(4-(2-ノナフルオロブチル-5-アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス(4-(4-ノナフルオロブチル-5-アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、2, 5-ジアミノピリジン等を挙げることができる。

【0009】本発明では特に末端アミノアリアル基のオルト位に少なくとも一個のアルキル基を有する芳香族ジアミン化合物とフェノール性水酸基を有するジカルボン酸とを含有する下記一般式(1)で示されるくり返し構造単位5~100モル%と下記一般式(2)で示される繰り返し構造単位0~95モル%とが不規則に結合してなるアラミド樹脂を用いることが好ましい。前記アラミド樹脂は良好な溶媒溶解性と反応性を有し、製膜性も良好で耐熱性の高い面形成が可能である。フェノール性水酸基を有するこのようなアラミド樹脂は高温で加熱することにより自己架橋し、飛躍的に耐熱性が向上する。また、アラミド樹脂をフェノール性水酸基と反応する他の熱硬化性樹脂と複合することにより、接着性の向上や低温での硬化を可能とすることもできる。本発明のフェノール性水酸基を含有するアラミド樹脂を含有する導電性組成物を接着層や回路としたときに、マトリックス樹脂を架橋構造とすることによって、長期使用における抵抗値変化の抑制、あるいは折り曲げによる抵抗値変化も抑制することが可能となる。

【0010】

【化2】



(ただし、上記一般式中、Arは2価の芳香族基を示し、R、R'は、それぞれ独立にHまたは炭素数1～4までのアルキル基、ただし同時にHであることは無い、を示し、R²は炭素数1から3までのアルキレン基、ただしフッ素原子で置換されても良い、を示し、nは1または2を示す)

【0011】末端アミノアリール基のオルト位に少なくとも一個のアルキル基を有する芳香族ジアミン化合物としては、例えば、ビス(4-アミノ-3-メチルフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3,5-ジメチルフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3-エチルフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3,5-ジエチルフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3-エチル-5-メチルフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3-プロピルフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3,5-ジプロピルフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3-イソプロピルフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3,5-ジイソプロピルフェニル)メタン、2,2'-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2,2'-ビス(3,5-ジメチル-4-アミノフェニル)プロパン、2,2'-ビス(3,5-ジエチル-4-アミノフェニル)プロパン、2,2'-ビス(3,5-ジイソプロピル-4-アミノフェニル)プロパン、2,2'-ビス(4-アミノフェニル)1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、2,2'-ビス(3,5-ジメチル-4-アミノフェニル)1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、2,2'-ビス(3,5-ジエチル-4-アミノフェニル)1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、2,2'-ビス(3,5-ジイソプロピル-4-アミノフェニル)1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン等がある。

【0012】フェノール性水酸基を有するジカルボン酸の例としては、5-ヒドロキシイソフタル酸、4-ヒドロキシイソフタル酸、2-ヒドロキシイソフタル酸、2-ヒドロキシテレフタル酸、2,3-ジヒドロキシテレフタル酸、2,5-ジヒドロキシテレフタル酸、およびその誘導体が挙げられる。これらの単量体は単独で使用しても良いし、複数種類を混合して使用しても良い。

【0013】本発明のアラミド樹脂は、まず、ピリジン誘導体を含む有機溶媒、例えばN-メチルピロリドン、

ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒中に亜リン酸エステルを添加する。その後、ジカルボン酸類とジアミン類を添加し、窒素等の不活性雰囲気下で加熱攪拌することにより得ることができる。反応終了後、反応液をそのまま塗料として用いても良いが、副生成物や無機塩類等を除去する必要がある場合には、反応液をメタノール等の非溶媒中に投入し、生成重合体を分離した後、再沈殿法によって精製し、高純度のアラミド重合体を得ることができる。

10 【0014】また、本発明の導電性組成物は目的とする耐熱性、柔軟性を得るために異なる構造のアラミド樹脂同士の混合、あるいはアラミド樹脂以外の樹脂成分との混合も可能である。アラミド樹脂以外の樹脂成分としては、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、シリコーン樹脂、オレフィン系樹脂、脂肪族ポリアミド系樹脂、その他のエラストマー樹脂等特に制限はないが、長期の耐熱安定性の良好な物が好ましい。

20 【0015】アラミド樹脂と他の樹脂成分を混合する場合、単なる混合では、樹脂の種類によってはアラミド樹脂との相溶性が悪く、混合したときに樹脂が分離し十分な均一性が得られない場合がある。この場合、アラミド樹脂と他の樹脂成分とをブロック共重合し、相溶性を改善する手法をとることができる。アラミド樹脂とブロック共重合させる成分としては、低Tgの熱可塑性樹脂が最も好ましい。熱可塑性樹脂とのブロック共重合体とすることにより、柔軟性を付与することが可能となり、フレキシブルな組成物を作成することができる。アラミド樹脂と共重合する樹脂の例としては、末端にカルボキシル基またはアミノ基を有するポリブタジエン、ポリブタジエンアクリロニトリル共重合体、ポリエーテル、ポリシロキサン等が挙げられる。ポリブタジエンの例としてはHycar CTB(BF Goodrich社製)が挙げられる。ポリブタジエンアクリロニトリル共重合体の例としては、Hycar CTBN(BF Goodrich社製)、Hycar ATBN(BF Goodrich社製)が挙げられる。ポリエーテルの例としてはエラスマー1000(イハラケミカル社製)、POE#1000(川研ファインケミカル社製)、ポリシロキサンの例としてはx-22-161AS(信越シリコーン社製)、TSL9306(東芝シリコーン社製)が挙げられる。

50 【0016】また、接着性の向上や長期の使用における抵抗値変化の抑制を図るためには、バインダー樹脂を架橋構造とすることが好ましく、この目的のために熱硬化性樹脂との混合も可能である。熱硬化性樹脂の例としてはエポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、フェノール樹脂等が挙げられる。アラミド樹脂との相溶性、被膜の耐熱性、および接着性等の観点からはエポキシ化合物、例えばエポキシ樹脂等を用いることが最も好ましい。エポキシ樹脂の例としてはビスフェノールA型、ビスフェノールF

型、その他多官能エポキシ樹脂等を用いることができる。導電性組成物として銀粒子を混合した後の粘度上昇を押さえるためには、極力低粘度のエポキシ樹脂を用いることが好ましく、25℃における粘度が100 poise以下のエポキシ樹脂を用いることが最も好ましい。さらに一般的なエポキシ樹脂の低粘度化剤すなわち希釈剤を添加して粘度調整を図ることも可能である。

【0017】また、フェノール性水酸基を含有するアラミド樹脂は加熱することにより自己架橋させることも可能であるが、さらに積極的に架橋剤を添加して架橋させても良い。この場合の架橋剤としては水酸基と反応させることができる架橋剤であれば特に制限はなく、末端にカルボン酸、アミン、エポキシ、イソシアネート等の官能基を有する2官能以上の架橋剤を用いることができる。これらの架橋剤を用いることによって、架橋反応の開始温度を低下させることが可能となり、それほど高温耐熱性の良好でない部品等の接着や基材への回路形成においても導電性組成物の架橋被膜を形成させることが可能である。

【0018】本発明の導電性物質としては銀粒子を用いる。電気回路を形成できる程度の導電性を付与するためには導電性物質の中では銀粒子が最も好ましく、形状は球状、フレーク状、樹枝状のものが使用可能であるが、良好な導電性を付与するためにはフレーク状あるいは樹枝状のものが好ましい。また、導電性組成物中での分散を良好とするためには粒径が5 μm以下が好ましい。更に2 μm以下のものを用いることが最も好ましい。この様な銀粒子としては徳力化学研究所株式会社製商品名；TCG-7（フレーク状、平均粒径1.8 μm）あるいは商品名；E-20（樹枝状、平均粒径0.3 μm）等が挙げられる。さらに抵抗調整その他の目的で、例えば導電性カーボンブラック等のカーボンブラック類、球状あるいは鱗片状のグラファイト、カーボンファイバ、導電性チタン酸カリウムウイスキー、チタン酸バリウムウイスキー等の導電性ウイスキー類、酸化亜鉛、酸化チタン等の金属酸化物、その他種々の金属粒子を併用することも可能である。これらの導電性物質は抵抗値のばらつきの少ないもの、樹脂への分散性の良好なものを選択することが好ましい。

【0019】銀粒子の使用量は導電性組成物中の50重量%以上、90重量%以下が好ましい。50重量%未満であると導電性が充分でなく、90重量%を越えると接着剤や回路としたときの硬化後の導電性組成物層が脆くなり、接着強度も不十分となるために好ましくない。接着剤として用いる場合は70重量%以上85重量%以下が接着性と導電性のバランスの点で最も好ましい。また導電性ワニスとして用いる場合には80重量%以上90重量%以下が導電性が充分得られる範囲として最も好ましい。この場合、導電性組成物全体の抵抗値は接着層あるいは回路とした時に体積固有抵抗が $1 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$

以下となるように適宜銀粒子の量を調整することが好ましい。

【0020】本発明の導電性組成物は硬化剤を混合した組成物とするか、使用時に硬化剤を混合することによって接着剤として用いることが可能である。その場合の接着剤の粘度は25℃において100 poise以上、2000 poise以下が好ましい。100 poise未満であると塗布したときの流れが良すぎてニジミやブリッジの問題が発生し易くなり、これらが発生すると接着後に除去することは困難になるため、所望の精度の回路を得ることが困難となる。また、2000 poiseを越えると印刷やディスペンスによる塗布が困難となり、ハンドリングに問題が出るので好ましくない。

【0021】本発明の導電性組成物を溶剤に溶解して導電性ワニスとし、スクリーン印刷等の手段によって基材上に印刷し、溶剤を乾燥させることによって電極あるいは電気回路を形成することも可能である。電極の作成工程はまず本発明のアラミド樹脂、その他の添加剤を溶媒に溶解し、さらに銀粒子を混合する、その後、塗布に最適な粘度になるように固形分を調整する。使用する溶媒はアラミド樹脂を含有する樹脂組成物を溶解できるものであれば特に制限はないが、NMP、DMAc、DMF等のアミド系溶媒を用いると塗料の経時安定性、脱溶媒後の導電性物質膜の表面状態が良好となるため好ましい。調製したワニスを目的の層厚になるように基材表面に塗料を塗布する。その後、熱風乾燥機等を使用して溶媒を乾燥し、さらに必要に応じて加熱硬化を行い基材上に被膜を形成する。電極または電気回路用の基材としてはフィルム、不織布等のフレキシブルなものから金属、セラミック、ガラス等のリジッドなものまで広範囲な材料を用いることが可能である。

【0022】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明を説明する。なお、以下の各例において部とは重量部を示す。

【0023】合成例1

メカニカルスターラ、還流冷却器、温度計、塩化カルシウム管、および窒素導入管を取り付けた容量300 mlの三口丸底フラスコに、ビス（4-アミノ-3-エチル-5-メチルフェニル）メタン（イハラケミカル製、商品名：キュアハードMED）11.30 g（40 mmol）、5-ヒドロキシイソフタル酸（日本化薬社製）7.28 g（40.0 mmol）、安定化剤として塩化カルシウム2.02 g、塩化リチウム0.66 g、および縮合剤としてN-メチル-2-ピロリドン120 g、ピリジン4.0 g、亜りん酸トリフェニル24.82 g（80.0 mmol）を投入した。ついで、フラスコをオイルバスで120℃に加温しながら窒素雰囲気下で4時間攪拌した。攪拌後、反応液を室温まで冷却し、溶液（水/メタノール=1/1）4リットル中に滴下して樹脂を析出させた。これを吸引濾過し、溶液（水/メタノ

ール=9/1)で2回洗浄し、乾燥して収率98%でフェノール性水酸基を有するアラミド樹脂Aを得た。得られたアラミド樹脂Aの固有粘度は、0.63dl/g (溶媒: N, N-ジメチルアセトアミド、濃度: 0.5g/dl、温度: 30℃)であった。

【0024】合成例2

合成例1のビス(4-アミノ-3-エチル-5-メチルフェニル)メタン(イハラケミカル製、商品名: キュアハードMED) 11.30g (40mmol)をビス(4-アミノ-3, 5-ジエチルフェニル)メタン(日本化薬社製、商品名: KAYABOND C-300S) 12.42g (40.0mmol)に変更する以外は合成例1と同様に合成して目的とするフェノール性水酸基を有するアラミド樹脂Bを得た。得られたフェノール性水酸基を有するアラミド樹脂Bの固有粘度は、0.60dl/g (溶媒: N, N-ジメチルアセトアミド、濃度: 0.5g/dl、温度: 30℃)であった。

【0025】合成例3

合成例1のビス(4-アミノ-3-エチル-5-メチルフェニル)メタン(イハラケミカル製、商品名: キュアハードMED) 11.30g (40mmol)をビス(4-アミノ-3, 5-ジイソプロピルフェニル)メタン(日本化薬社製、商品名: C-400) 14.64g (40mmol)に変更する以外は合成例1と同様に合成して目的とするフェノール性水酸基を有するアラミド樹脂Cを得た。得られたフェノール性水酸基を有するアラミド樹脂Cの固有粘度は、0.54dl/g (溶媒: N, N-ジメチルアセトアミド、濃度: 0.5g/dl、温度: 30℃)であった。

【0026】合成例4

メカニカルスターラ、還流冷却器、温度計、塩化カルシウム管、および窒素導入管を取り付けた容量500mlのセパラブルフラスコ中に、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル6.92g (34.57mmol)、5-ヒドロキシイソフタル酸0.82g (4.50mmol)、イソフタル酸4.49g (27.01mmol)、塩化カルシウム2.64g、塩化リチウム0.88g、N, N-ジメチルアセトアミド67g、ピリジン9.8g、および亜リン酸トリフェニル21.5gを投入した。ついで、フラスコをオイルバスで95℃に加温しながら窒素雰囲気下2時間攪拌し、アラミドオリゴマー(固有粘度0.15dl/g)の溶液を調製した。次に得られたアラミドオリゴマーの溶液に、両末端にカルボキシル基を有するアクリロニトリルブタジエン共重合体(Goodrich社製、Hycar CTBN1300×8: 平均分子量3600) 11.0g (3.06mmol)を44gのN, N-ジメチルアセトアミドに溶解して溶液にしたものを添加し、反応器中で更に2時間反応させた。室温に冷却した後、反応溶液を3リットルのメタノール中に投入しポリマーを析出させ、さらにメ

タノール洗浄およびメタノール還流して精製し、芳香族ポリアミド-アクリロニトリルブタジエンブロック共重合体Dを99.5%の収率で得た。この芳香族ポリアミドブロック共重合体Dの固有粘度は0.63dl/g (溶媒: N, N-ジメチルアセトアミド、濃度: 0.5g/dl、温度: 30℃)であった。

【0027】合成例5

メカニカルスターラ、還流冷却器、温度計、塩化カルシウム管、および窒素導入管を取り付けた容量300mlの三口丸底フラスコに、ビス(4-アミノ-3-エチル-5-メチルフェニル)メタン(イハラケミカル製、商品名: キュアハードMED) 7.77g (27.5mmol)、ポリテトラメチレンオキシド-ジ-p-アミノベンゾエート(イハラケミカル社製、商品名: エラスマー1000、分子量: 約1240) 15.48g (12.5mmol)、5-ヒドロキシイソフタル酸(日本化薬社製) 7.28g (40.0mmol)、安定化剤として塩化カルシウム2.0g、塩化リチウム2.0g、および縮合剤としてN-メチル-2-ピロリドン80g、ピリジン4.0g、亜リン酸トリフェニル24.82g (80.0mmol)を投入した。ついで、フラスコをオイルバスで120℃に加温しながら窒素雰囲気下2時間攪拌した。攪拌後、反応液を室温まで冷却し、溶液(水/メタノール=1/1)4リットルに滴下して樹脂を析出させた。これを吸引濾過し、溶液(水/メタノール=9/1)で2回洗浄し、乾燥して収率86%でフェノール性水酸基を含有したポリアミド-ポリエーテル共重合体Eを得た。得られたポリアミド-ポリエーテル共重合体Eの固有粘度は、0.63dl/g (溶媒: N, N-ジメチルアセトアミド、濃度: 0.5g/dl、温度: 30℃)であった。

【0028】比較合成例1

メカニカルスターラ、還流冷却器、温度計、塩化カルシウム管、および窒素導入管を取り付けた容量300mlの三口丸底フラスコに、ビス(4-アミノ-3-エチル-5-メチルフェニル)メタン(イハラケミカル製、商品名: キュアハードMED) 11.30g (40mmol)、イソフタル酸(エイ・ジ・インタナショナルケミカル社製) 6.64g (40mmol)、安定化剤として塩化カルシウム2.02g、塩化リチウム0.66g、および縮合剤としてN-メチル-2-ピロリドン120g、ピリジン4.0g、亜リン酸トリフェニル24.82g (80mmol)、を投入した。ついで、フラスコをオイルバスで120℃に加温しながら窒素雰囲気下4時間攪拌した。攪拌後、反応液を室温まで冷却し、溶液(水/メタノール=1/1)4リットルに滴下して樹脂を析出させた。これを吸引濾過し、溶液(水/メタノール=9/1)で2回洗浄し、乾燥して収率95%でフェノール性水酸基を有しないアラミド樹脂Fを得た。得られたアラミド樹脂Fの固有粘度は、0.63d

1/g (溶媒: N, N-ジメチルアセトアミド、濃度: 0.5 g/dl、温度: 30℃) であった。

【0029】実施例1

合成例1で合成したフェノール性水酸基を有するアラミド樹脂A50部とビスフェノールFタイプのエポキシ樹脂(旭電化工業株式会社製 商品名; アデカレジンEP-4901)100部にフレーク状銀粒子(徳力化学研究所株式会社製 商品名; TCG-7)250部、樹枝状銀粒子(徳力化学研究所株式会社製 商品名; E-20)250部を添加し、溶媒N, N-ジメチルホルムアミド800部を加え、80℃で溶解し充分混合した後脱溶媒し本発明の導電性組成物を得た。

【0030】実施例2

実施例1で使用したアラミド樹脂を合成例2で合成したアラミド樹脂Bに変えた以外は同様にして本実施例で用いる導電性組成物を得た。

【0031】実施例3

実施例1で使用したアラミド樹脂を合成例3で合成したアラミド樹脂Cに変えた以外は同様にして本実施例で用いる導電性組成物を得た。

【0032】実施例4

実施例1で使用したアラミド樹脂を合成例4で合成したアラミド樹脂Dに変えた以外は同様にして本実施例で用いる導電性組成物を得た。

【0033】実施例5

実施例1で使用したアラミド樹脂を合成例5で合成したアラミド樹脂Eに変えた以外は同様にして本実施例で用いる導電性組成物を得た。

【0034】実施例6

実施例1で使用したエポキシ樹脂をビスフェノールFタイプのエポキシ樹脂(旭電化工業株式会社製 商品名; アデカレジンEP-4950)に変えた以外は同様にして本実施例で用いる導電性組成物を得た。

【0035】実施例7

実施例1で使用したアラミド樹脂Aを100部とした以外は同様にして本実施例で用いる導電性組成物を得た。

【0036】実施例8

実施例1で使用したアラミド樹脂Aを20部とした以外は同様にして本実施例で用いる導電性組成物を得た。

【0037】実施例9

実施例8に反応性希釈剤(旭電化工業株式会社製 商品名; アデカグリシロールED-503)を10部添加した以外は同様にして本実施例で用いる導電性組成物を得た。

【0038】実施例10

ビスフェノールFタイプのエポキシ樹脂をゴム変性エポキシ樹脂(旭電化工業株式会社製 商品名; アデカレジンEP-4023)に変えた以外は実施例9と同様にして本実施例で用いる導電性組成物を得た。

【0039】実施例11

フレーク状銀粒子(徳力化学研究所株式会社製 商品名; TCG-7)320部、樹枝状銀粒子(徳力化学研究所株式会社製 商品名; E-20)320部に変えた以外は実施例1と同様にして本実施例で用いる導電性組成物を得た。

【0040】比較例1

実施例1で使用したアラミド樹脂Aを比較合成例1で合成したフェノール性水酸基を含有しないアラミド樹脂Fに変えた以外は実施例1と同様にして比較用の導電性組成物を得た。

【0041】比較例2

実施例1で使用したアラミド樹脂Aをフェノール性水酸基を含有しない脂肪族ポリアミド共重合体(BASF社製、商品名: ウルトラミッド1C)に変えた以外は同様にして比較用の導電性組成物を得た。

【0042】比較例3

実施例1で使用した銀粒子を導電性カーボンブラック、(アクゾ社製 商品名; ケッチェンブラックEC)500重量部に変えた以外は同様にして比較用の導電性組成物を得た。

【0043】次に前記実施例及び比較例についての試験をおこなった。

1. 接着剤の作成

実施例1~11、比較例1~3で得られた導電性組成物に変性脂肪族ポリアミン型硬化剤(旭電化工業株式会社製 商品名; アデカハードナーEH233B)40部を添加混合し、本実施例および比較例で用いる導電性接着剤を得た。

2. 接着性および導電性試験片の作成

前記で作成した導電性接着剤を35μmの銅箔上に50μmの膜厚で塗布し、銅箔に被膜を形成させた。前記で作成した試験片の上に更に銅箔を重ね合わせ、卓上用テストプレス(神藤金属工業製)を用いて10Kg/cm²になるようにセットし、180℃、1時間プレスして試験片を接着した。この接着剤付き銅箔を5cm×1cmに裁断し接着試験および導電性評価用のサンプルとした。

3. 接着強度の試験

テンシロンUCT-500型(オリエンテック社製)を用いて下記条件で180度剥離強度を測定した。チャートからその剥離強度の平均値をもとめ接着強度とした。ヘッドスピード: 5mm/min. 測定温度: 25℃および150℃/また、以下の計算式により、接着強度の保持率を求め、耐熱性の指標とした。

接着強度保持率(%) = 150℃における接着強度 / 25℃における接着強度 × 100

4. 体積固有抵抗の測定

前記で作成した樹脂付き銅箔試験片を電極間に挟み、導電性組成物の体積固有抵抗を抵抗計YMR-3型(山崎精機研究所製)を用いて測定した。

【0044】上記試験によって得られた各実施例及び比較例の結果は表1に示す通りであった。

【0045】

【表1】

	銀粒子含有量	粘度	体積固有抵抗	接着強度	接着強度	接着強度
	重量%	ポイズ	$\Omega \text{ cm}$	25℃	150℃	保持率%
実施例1	77	1100	8.6×10^{-4}	330	300	91
実施例2	77	1200	8.2×10^{-4}	350	320	91
実施例3	77	1500	7.9×10^{-4}	320	280	88
実施例4	77	1600	8.3×10^{-4}	370	330	89
実施例5	77	1800	8.3×10^{-4}	390	340	87
実施例6	77	700	9.0×10^{-4}	400	340	85
実施例7	71	2500	1.1×10^{-3}	300	290	97
実施例8	80	200	5.0×10^{-4}	420	340	81
実施例9	76	500	7.4×10^{-4}	360	300	83
実施例10	77	1500	7.7×10^{-4}	370	320	86
実施例11	81	2500	1.0×10^{-4}	250	200	80
比較例1	77	1300	1.0×10^{-2}	210	100	48
比較例2	77	3000	1.2×10^{-3}	500	170	34
比較例3	0	4800	5.3×10^2	300	270	90

注：接着強度の単位：g/15mm

【0046】表1の結果より明らかなとおり、本発明の実施例1～11の接着剤は常温における接着強度は充分であり、150℃の高温下でも接着強度の保持率が80%以上であり、良好な接着性を示した。また導電性も充分得られ実用上充分な導電性接着剤としての特性を示した。それに対し比較例1の接着剤は150℃の接着性が不充分であり、詳細な観察により、アラミド樹脂とエポキシ樹脂とが相分離しており実用上問題になるものであった。また、比較例2の接着剤は常温での接着強度は充分であったが150℃の接着性が不充分であった。比較例3の接着剤では体積固有抵抗が高く、導電性接着剤としては実用上問題のあるものであった。

【0047】実施例12

合成例1で合成したフェノール性水酸基を含有するアラミド樹脂A100部とフレーク状銀粒子（徳力化学研究所株式会社製 商品名：TCG-7）320部、樹枝状銀粒子（徳力化学研究所株式会社製 商品名：E-20）320部とを、溶媒N，N-ジメチルホルムアミド2000部に加え充分混合し、本発明の導電性ワニスを得た。

【0048】実施例13

合成例1で合成したフェノール性水酸基を含有するアラミド樹脂A100部とフレーク状銀粒子（徳力化学研究所株式会社製 商品名：TCG-7）150部、樹枝状銀粒子（徳力化学研究所株式会社製 商品名：E-20）150部とを、溶媒N，N-ジメチルホルムアミド1500部に加え充分混合し、本発明の導電性ワニス

を得た。

【0049】実施例14

合成例1で合成したフェノール性水酸基を含有するアラミド樹脂A100部とフレーク状銀粒子（徳力化学研究所株式会社製 商品名：TCG-7）93部、樹枝状銀粒子（徳力化学研究所株式会社製 商品名：E-20）93部とを、溶媒N，N-ジメチルホルムアミド660部に加え充分混合し、本発明の導電性ワニスを得た。

【0050】実施例15

合成例1で合成したフェノール性水酸基を含有するアラミド樹脂A100部とフレーク状銀粒子（徳力化学研究所株式会社製 商品名：TCG-7）60部、樹枝状銀粒子（徳力化学研究所株式会社製 商品名：E-20）60部とを、溶媒N，N-ジメチルホルムアミド660部に加え充分混合し、本発明の導電性ワニスを得た。

【0051】実施例16

合成例1で合成したフェノール性水酸基を含有するアラミド樹脂A100部とフレーク状銀粒子（徳力化学研究所株式会社製 商品名：TCG-7）40部、樹枝状銀粒子（徳力化学研究所株式会社製 商品名：E-20）40部とを、溶媒N，N-ジメチルホルムアミド540部に加え充分混合し、本発明の導電性ワニスを得た。

【0052】比較例4

実施例12において、アラミド樹脂Aを比較合成例1で

合成したフェノール性水酸基を含有しないアラミド樹脂 F に変えた以外は実施例 1 2 と同様にして比較用の導電性ワニスを得た。

【 0 0 5 3 】 比較例 5

実施例 1 2 において、アラミド樹脂 A をフェノール性水酸基を含有しない脂肪族ポリアミド共重合体 (B A S F 社製、商品名：ウルトラミッド 1 C) に変えた以外は実施例 1 2 と同様にして比較用の導電性ワニスを得た。

【 0 0 5 4 】 比較例 6

銀粒子を導電性カーボンブラック、(アクゾ社製 商品名；ケッチェンブラック E C) 5 0 0 重量部に変えた以外は実施例 1 2 と同様にして比較用の導電性ワニスを得た。

【 0 0 5 5 】 次に前記実施例及び比較例の導電性ワニス

	銀粒子含有量	体積固有抵抗	体積固有抵抗
	重量%	直後	35℃、30日後
実施例 1 2	86	8.0×10^{-4}	8.9×10^{-4}
実施例 1 3	75	2.4×10^{-4}	2.8×10^{-4}
実施例 1 4	65	1.8×10^{-4}	2.0×10^{-4}
実施例 1 5	55	1.1×10^{-3}	1.2×10^{-3}
実施例 1 6	44	1.5×10^{-1}	2.0×10^{-1}
比較例 4	86	8.8×10^{-4}	7.0×10^{-2}
比較例 5	86	5.0×10^{-4}	9.0×10^{-1}
比較例 6	0	7.0×10^2	7.5×10^3

注：体積固有抵抗の単位： Ωcm

【 0 0 5 8 】 表 2 の結果より明らかなとおり、本発明の実施例 1 2 ～ 1 6 の導電性ワニスでは実用上十分な導電性が得られ、35℃、30日間放置後の体積固有抵抗変化が少なく経時変化が良好であることが確認された。それに対し、比較例 4、5 の導電性ワニスでは 35℃、30日間放置後の体積固有抵抗が 2 オーダー以上変化し、実用上問題になるものであった。比較例 6 の導電性ワニスでは体積固有抵抗が高く、電極の作成には使用不可能なものであった。

【 0 0 5 9 】

についての試験をおこなった。

1. 電極の作成

基材としてアラミド繊維の不織布ノーメックス紙 (デュポン社製) を用い、実施例、比較例の導電性ワニスをコーティングして乾燥し電極を作成した。

2. 体積固有抵抗の経時変化の調査

電極作成直後の体積固有抵抗を測定した。さらにこの電極を 35℃ で 30 日間放置して放置後の体積固有抵抗を測定し経時安定性を調べた。体積固有抵抗は抵抗計 Y M R - 3 型 (山崎精機研究所製) を用いて測定した。

【 0 0 5 6 】 上記試験によって得られた各実施例及び比較例の導電性ワニスの評価は表 2 に示す通りであった。

【 0 0 5 7 】

【 表 2 】

【 発明の効果 】 このように、本発明の銀粒子とフェノール性水酸基を含有するアラミド樹脂をする導電性組成物を接着剤として用いると、高温環境下でも接着強度の低下が少ない優れた耐熱性と導電性を有する接着層を形成することができる。また、導電性ワニスとして用いた場合においても良好な導電性と長期の抵抗安定性が得られ、電気または電子機器等の部品の接着、あるいは回路や電極を形成する場合に適用することにより、機器の使用温度環境の拡大や信頼性の向上等の効果を奏する。